

Rec'd BEST AVAILABLE COPY

507 329
10/507329

Rec'd ARIPO 10 SEP 2004
(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
18 septembre 2003 (18.09.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/076531 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C09D 7/12,
C09J 153/00, C09D 153/00

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR03/00803

(22) Date de dépôt international : 13 mars 2003 (13.03.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/03110 13 mars 2002 (13.03.2002) FR

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, Quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) :
DESTARAC, Mathias [FR/FR]; 64, Boulevard du
Port-Royal, F-75005 PARIS (FR). BONNET-GONNET,
Cécile [FR/FR]; 3, Boulevard Beaumarchais, F-75004
PARIS (FR). CADIX, Arnaud [FR/FR]; 26, rue du
Général Bertrand, F-75007 PARIS (FR).

(74) Mandataire : ANDRIEU, Isabelle; RHODIA SER-
VICES, Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la
Haie-Coq, F-93306 AUBERVILLIERS CEDEX (FR).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: USE OF BLOCK COPOLYMERS BEARING PHOSPHATE AND/OR PHOSPHONATE FUNCTIONS AS ADHESION PROMOTERS OR AS PROTECTING AGENTS AGAINST THE CORROSION OF A METALLIC SURFACE

(54) Titre : UTILISATION DE COPOLYMERES A BLOCS PORTANT DES FONCTIONS PHOSPHATES ET/OU PHOSPHONATES COMME PROMOTEURS D'ADHESION OU COMME AGENTS DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION D'UNE SURFACE METALLIQUE

(57) Abstract: The invention relates to the use of a block copolymer having at least one block that comprises phosphate and/or phosphonate functions, as an additive for film-forming compositions, such as paint, latex or mastic which is optionally siliconised in order to ensure or promote the adhesion of the aforementioned compositions on a metallic surface or to protect said metallic surface against corrosion. The invention also relates to film-forming compositions comprising the above-mentioned block copolymers.

(57) Abrégé : La présente invention concerne l'utilisation d'un copolymère à blocs dont au moins un bloc comprend des fonctions phosphates et/ou phosphonates, à titre d'additif pour des compositions filmogènes, notamment de type peinture, latex, ou mastic éventuellement siliconé pour assurer ou promouvoir l'adhésion de ces compositions sur une surface métallique ou pour protéger ladite surface métallique contre la corrosion. L'invention concerne également les compositions filmogènes comprenant ces copolymères à blocs.

WO 03/076531 A1

Utilisation de copolymères à blocs portant des fonctions phosphates et/ou phosphonates comme promoteurs d'adhésion ou comme agents de protection contre la corrosion d'une surface métallique

- 5 La présente invention concerne l'utilisation d'un copolymère à blocs dont au moins un bloc comprend des fonctions phosphates et/ou phosphonates, à titre d'additif pour des compositions filmogènes, notamment de type peinture, latex, ou mastic éventuellement siliconé pour assurer ou promouvoir l'adhésion de ces compositions sur une surface métallique, ou pour protéger ladite surface
- 10 métallique contre la corrosion.

L'invention concerne également les compositions filmogènes comprenant ces copolymères à blocs.

- 15 Par surface métallique au sens de l'invention, on entend les surfaces de matériaux à base de métaux ou de semi-métaux.

Par métaux, on entend dans la présente invention, toute substance qui se distingue des substances non métalliques par une forte conductivité pour l'électricité et la chaleur, cette conductivité décroissant avec une élévation de

20 température, et par leur forte réflectivité vis à vis de la lumière qui leur donne un éclat métallique caractéristique.

On peut citer à titre d'exemple de métaux ou de semi-métaux les éléments de la classification périodique des éléments listé dans le tableau de la page 227 du document intitulé « Encyclopaedia Britannica », volume 15, 1966 incorporé

25 par référence.

On peut citer notamment les éléments de la classification périodique des éléments choisis dans le groupe des alcalins ou alcalino-terreux, des métaux de transition, de l'Aluminium, du Gallium, de l'Indium, du Talium, du Silicium, du Germanium, de l'Etain, du Plomb, de l'Arsenic, de l'Antimoine, du Bismuth,

30 du Tellure, du Polonium ou de l'Astate, ainsi que leurs oxydes ou leurs alliages.

On peut citer à titre de liste préférée de matériaux métalliques l'aluminium, le duralumin, le zinc, l'étain, le cuivre, les alliages du cuivre tels que le bronze ou le laiton, le fer, l'acier éventuellement inoxydable ou galvanisé, l'argent, ou le
5 vermeil.

Lorsqu'on applique directement sur la surface d'un de ces matériaux métalliques une composition filmogène de type peinture ou mastic siliconé ou non, on observe d'une manière générale, un mauvais ancrage de la composition filmogène sur la surface métallique, ce qui conduit à l'obtention
10 d'un revêtement de qualité médiocre.

Par ailleurs on peut également observer, dans le cas de matériaux contenant du fer tel que l'acier, une corrosion éclair provoquée par l'application directe sur la surface métallique d'une composition filmogène de type peinture ou
15 mastic siliconé ou non, en particulier lorsqu'il s'agit d'une composition aqueuse, qui altère considérablement la qualité et la durabilité de ces revêtements.

En outre, dans le cas de matériaux en aluminium, se présente un problème supplémentaire, qui est la très faible mouillabilité de la surface aluminium qui rend impossible l'application directe d'une composition filmogène de type
20 peinture ou mastic siliconé ou non sur la surface d'un matériau en aluminium, ou bien conduit, dans le meilleur des cas, à l'obtention d'un revêtement de qualité médiocre.

25

De plus, les propriétés d'adhésion des revêtements ainsi obtenus se dégradent en présence d'humidité ou de contact avec l'eau de ces surfaces, notamment en raison de phénomènes de diffusion de l'eau à l'interface.

Le besoin existait d'améliorer les propriétés d'adhésion sur les surfaces
30 métalliques.

Or, la Demanderesse a découvert que certains copolymères à blocs dont au moins un bloc comprend des fonctions phosphates et/ou phosphonates peuvent être utilisés à titre d'additifs au sein d'une composition filmogène pour assurer ou promouvoir l'adhésion de ces compositions sur des surfaces métalliques.

Les modifications de propriétés d'adhésion des compositions filmogènes induites par la présence de ces copolymères à blocs permettent de palier aux problèmes rencontrés jusque là, et il est possible d'obtenir une amélioration de l'efficacité de l'application d'une composition filmogène de type peinture ou mastic, mais également une amélioration de l'adhésion sur le support de cette composition filmogène effective et durable, même en présence d'eau.

Cette amélioration de l'adhésion du revêtement se traduit par un effet décoratif, protecteur ou fonctionnel prolongé, avantageusement pendant toute la durée de vie du produit, sans que l'effet induit par le revêtement réalisé ne soit susceptible d'être remis en cause par un lavage avec une solution aqueuse (S) de pH compris entre 1 et 12, comprenant éventuellement du chlorure de sodium, à raison d'une concentration maximale de 10M, un pelage ou une désagrégation dudit revêtement, notamment sous l'effet de contraintes mécaniques.

De façon plus générale, la présence de ces copolymères à blocs de l'invention au sein des compositions filmogènes procure à ces compositions une affinité telle vis à vis de la surface métallique que la solidarisation de ce dépôt sur la surface traitée reste assurée pour des humidités relatives allant de 0 à 100%. Avantageusement, cette solidarisation reste assurée en présence d'eau, voire en immersion dans l'eau.

De par la modification des propriétés de surface qu'ils induisent, et compte tenu de leur tenue à l'eau, les revêtements à base des compositions filmogènes comprenant les copolymères à blocs réalisés selon l'invention peuvent être mis en œuvre dans de nombreux domaines d'application.

Ainsi, selon un premier aspect, la présente invention a pour objet l'utilisation d'un copolymère à blocs dont au moins un bloc comprend des fonctions phosphates et/ou phosphonates, ledit copolymère étant éventuellement mis en solution dans un solvant tel qu'un solvant organique, de l'eau ou un mélange eau-alcool, à titre d'additif au sein d'une composition filmogène, pour assurer ou promouvoir l'adhésion de ladite composition sur une surface métallique.

Selon un second aspect, la présente invention a pour objet l'utilisation d'un copolymère à blocs dont au moins un bloc comprend des fonctions phosphates et/ou des fonctions phosphonates, ledit copolymère étant éventuellement mis en solution dans un solvant tel qu'un solvant organique, de l'eau ou un mélange eau-alcool, à titre d'additif au sein d'une composition filmogène, pour protéger ladite surface métallique contre la corrosion.

La présente invention a également pour objet une composition filmogène comprenant ledit copolymère à blocs.

L'application de cette composition filmogène selon l'invention sur la surface métallique peut être effectuée en appliquant, sur la surface métallique cette composition, ou bien en immergeant la surface à traiter dans la composition, puis en éliminant ensuite au moins partiellement, et de préférence pour l'essentiel, le solvant initialement contenu dans cette composition, par exemple par séchage.

Par élimination partielle, on entend une élimination d'au moins 70% en masse du solvant initialement présent, de préférence d'au moins 80% en masse, et encore plus avantageusement d'au moins 90% en masse.

Une élimination du solvant « pour l'essentiel » correspond quant à elle à une élimination d'au moins 95% en masse du solvant initialement présent, de préférence d'au moins 97% en masse, et encore plus avantageusement d'au moins 99% en masse.

La concentration en copolymère à blocs dans la composition filmogène est comprise, dans le cas le plus général, entre 0,001 et 20% en masse par rapport à la masse totale de l'extrait sec de ladite composition.

5 De façon à obtenir un mouillage optimal du support et à éviter l'apparition d'hétérogénéités au sein du dépôt réalisé, on préfère utiliser une concentration de copolymère à bloc comprise entre 0,005 et 10% et de manière encore plus préférentielle comprise entre 0,01 et 5% en masse par rapport à la masse totale de l'extrait sec de ladite composition.

10 De telles teneurs confèrent à la composition aqueuse une viscosité adaptée à une application sur la surface métallique. De plus, ces teneurs mènent à l'obtention d'un film continu (sans apparition de zones de démouillage) lorsqu'on les applique à l'aide d'un tire film sur des surfaces planes, ou, de façon plus générale, lorsqu'on immerge la surface à traiter dans ladite solution.

15 En outre, ces concentrations sont particulièrement bien adaptées pour réaliser, par un simple séchage, une élimination partielle ou totale d'un solvant aqueux.

Le séchage est effectué par exemple à une température comprise entre 15°C et 50°C (de préférence entre 19 et 25°C), et dans des conditions d'humidité comprises entre 10% et 70%, et de préférence entre 50% et 60%.

20 Dans le cas où le dépôt de la composition filmogène sur la surface métallique est réalisé à l'aide d'un tire-film, le film obtenu possède une épaisseur comprise entre 50 microns et 1mm, et de façon avantageuse entre 70 et 500 microns. Ainsi, l'épaisseur du film déposé peut de façon encore plus avantageuse être de l'ordre de 100 microns.

25 Après le séchage on obtient un dépôt de la composition filmogène d'épaisseur comprise entre 25 microns et 0,5mm, avantageusement entre 30 et 100 microns, et de préférence de l'ordre de 50 microns.

30 Par « composition filmogène », au sens de l'invention, on entend toute composition sous la forme d'une dispersion ou d'une solution, généralement sous la forme d'une dispersion où la phase dispersée présente avantageusement une taille comprise entre 10Å à 100µm, et comprenant :

- à titre de phase continue ou de solvant, un solvant organique ou de l'eau, éventuellement en association avec d'autres composés hydrosolubles tels que des alcools, et notamment l'éthanol ; et
 - des composés de type polymères ou précurseur de polymères, de résine acrylique ou de silicones, qui sont susceptibles de conduire à la formation d'un film polymère, d'un film acrylique ou d'un film silicone suite à l'application de la composition sur une surface et à l'évaporation au moins partielle du solvant, c'est à dire du solvant organique ou de l'eau, et éventuellement des autres composés hydrosolubles tels que de l'éthanol.
- 10 Ainsi, de façon non limitative, les compositions filmogènes de l'invention peuvent par exemple être des compositions comprenant une dispersion aqueuse ou hydro-alcoolique de polymères carbonés sous la forme d'un latex ou d'une formulation, de type adhésif, mastic ou peinture par exemple, comprenant un tel latex, ou de précurseurs de silicones et notamment une
- 15 composition de mastic du type de celles décrites dans le documents EP 665 862, WO 98/13410 ou WO 99/65973.

Les compositions filmogènes de l'invention peuvent également être des compositions comprenant une dispersion de polymères carbonés sous la forme d'un latex ou d'une formulation, de type adhésif, mastic ou peinture

20 dans un solvant organique.

Lors de l'application des copolymères à blocs de l'invention sur une surface métallique, le ou les blocs d'ancrage fonctionnalisés par les fonctions phosphates et/ou phosphonates créent des liaisons chimiques avec les atomes de la surface métallique. Ces réactions chimiques ont lieu sur les sites

25 susceptibles d'être corrodés et induisent de ce fait une protection de la surface métallique.

Les blocs distincts du bloc d'ancrage du copolymère à bloc permettent d'ajuster l'état de la surface métallique à l'application souhaitée, en particulier d'augmenter les interactions entre la composition (F) et la surface, donc

30 l'énergie d'adhésion.

Ces blocs peuvent comprendre en outre une ou plusieurs fonctions chimiques susceptibles de créer des liens chimiques durables avec le polymère contenu dans la composition filmogène (F).

On peut citer à titre d'exemple de fonctions chimiques les fonctions hydroxy, epoxy, carboxy, amino ou isocyanates, qui sont susceptibles d'agir dans une étape de réticulation.

Les copolymères à blocs de la présente invention présentent au moins un bloc comprenant des fonctions phosphates et/ou phosphonates.

10 Ce bloc, appelé bloc d'ancrage, peut être un homopolymère à base de monomère comprenant des fonctions phosphates ou phosphonates.

Le bloc d'ancrage peut également être un polymère statistique à base d'un monomère comprenant l'une ou l'autre de ces fonctions phosphates ou phosphonates ou leurs mélanges dans une quantité comprise entre 0,1 et 100% en poids desdits monomères par rapport au poids total du bloc d'ancrage. De préférence cette quantité desdits monomères est comprise entre 0,5% et 50% en poids desdits monomères par rapport au poids total du bloc d'ancrage. De manière encore plus préférentielle, cette quantité est comprise entre 2% et 20% en poids desdits monomères par rapport au poids total du bloc d'ancrage.

Le monomère comprenant des phosphonates peut être choisi par exemple parmi :

- les dérivés N-methacrylamidomethylphosphonic acid esters, en particulier l'ester n-propylique (RN 31857-11-1), l'ester méthylique (RN 31857-12-2), l'ester éthylique (RN 31857-13-3), l'ester n-butylique (RN 31857-14-4), l'ester isopropylique (RN 51239-00-0), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique, tel le N-methacrylamidomethylphosphonic diacid (RN 109421-20-7),
- les dérivés N-methacrylamidoethylphosphonic acid esters, tel le N-methacrylamidoethyl phosphonic acid dimethyl ester (RN 266356-40-5), le

N-methacrylamidoethyl phosphonic acid di(2-butyl-3,3-dimethyl) ester (RN 266356-45-0), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique, tel le N-methacrylamidoethylphosphonic diacid (RN 80730-17-2),

- 5 - les dérivés N-acrylamidomethylphosphonic acid esters tels le N-acrylamidomethyl phosphonic acid dimethyl ester (RN 24610-95-5), le N-acrylamidomethyl phosphonic acid diethyl ester (RN 24610-96-6), le bis(2-chloropropyl) N-acrylamidomethyl phosphonate (RN 50283-36-8), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique tel le N-acrylamidomethyl phosphonic acid (RN 151752-38-4),
- 10 - les dérivés vinylbenzylphosphonate dialkyl ester, en particulier les dérivés di(n-propyl) (RN 60181-26-2), di(isopropyl) (RN 159358-34-6), diethyl (RN 726-61-4), dimethyl (RN 266356-24-5), di(2-butyl-3,3-dimethyl) (RN 266356-29-0) et di (t-butyl) ester (RN 159358-33-5), ainsi que leurs variantes monoacide et diacide phosphonique, tel le vinylbenzylphosphonic diacid (RN 53459-43-1),
- 15 - le diéthyl 2-(4-vinylphenyl)ethanephosphonate (RN 61737-88-0),
- les dérivés dialkylphosphonoalkyl acrylates et méthacrylates, tel le 2-(acryloyloxy)ethylphosphonic acid dimethyl ester (RN 54731-78-1) et le 2-(methacryloyloxy)ethylphosphonic acid dimethyl ester (RN 22432-83-3), le
- 20 2-(methacryloyloxy)methylphosphonic acid diethyl ester (RN 60161-88-8), le 2-(methacryloyloxy)methylphosphonic acid dimethyl ester (RN 63411-25-6), le 2-(methacryloyloxy)propylphosphonic acid dimethyl ester (RN 252210-28-9), le 2-(acryloyloxy)methylphosphonic acid diisopropyl ester (RN 51238-98-3), le 2-(acryloyloxy) ethylphosphonic acid diethyl ester (RN
- 25 20903-86-0), ainsi que leurs variantes monoacide et diacide phosphonique, tel le 2-(methacryloyloxy)ethylphosphonic acid (RN 80730-17-2), le 2-(methacryloyloxy)methylphosphonic acid (RN 87243-97-8), le 2-(methacryloyloxy)propylphosphonic acid (RN 252210-30-3), le 2-(acryloyloxy)propylphosphonic acid (RN 254103-47-4) et le 2-
- 30 (acryloyloxy)ethylphosphonic acid
- l'acide vinyl phosphonique, éventuellement substitué par des groupements cyano, phényle, ester ou acétate, l'acide vinylidene phosphonique, sous

forme de sel de sodium ou son ester isopropylique, le vinylphosphonate de bis(2-chloroéthyle).

5 Les monomères à fonction mono ou diacide phosphonique peuvent être utilisés sous forme neutralisée, partiellement ou totalement, éventuellement par une amine, par exemple la dicyclohexylamine.

10 Le monomère peut également être choisi parmi les analogues phosphates des monomères phosphonatés décrits ci-dessus. Ces monomères comportent alors un enchaînement –C-O-P- comparativement à l'enchaînement –C-P- des phosphonates.

On peut citer à titre de monomères phosphatés particuliers :

- le 2-(methacryloyloxy)ethyl phosphate,
- le 2-(acryloyloxy)ethyl phosphate,
- le 2-(methacryloyloxy)propyl phosphate,
- 15 - le 2-(acryloyloxy)propyl phosphate, et
- les acrylates ou méthacrylates de polyéthylène glycol omega phosphatés, ou les acrylates ou méthacrylates de polypropylène glycol omega phosphatés.

20 Parmi les monomères phosphonatés ou phosphatés qui entrent dans le cadre de la présente invention, on préfère utilisés les monomères suivants :

- l'acide vinyl phosphonique,
- le 2-(methacryloyloxy)ethyl phosphonic acid,
- le 2-(acryloyloxy)ethyl phosphonic acid,
- le 2-(methacryloyloxy)ethyl phosphate, et
- 25 - le 2-(acryloyloxy)ethyl phosphate.

La proportion en masse du bloc d'ancrage par rapport au poids total du copolymère à bloc de la présente invention varie entre 90 :10 et 10 : 90.

Les autres monomères du bloc d'ancrage qui entrent en jeu dans le cadre de la présente invention peuvent être des monomères ayant un caractère
5 hydrophile (h) ou hydrophobe (H).

Parmi les monomères ayant un caractère hydrophile (h) on peut citer :

- les acides mono- et di-carboxyliques insaturés éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, ou l'acide fumarique,
- 10 - les mono-alkylesters des acides di-carboxyliques insaturés éthyléniques ci-dessus, de préférence avec des alcools en C₁-C₄, ainsi que leurs dérivés N-substitués, tels que par exemple l'acrylate ou le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle,
- les amides des acides carboxyliques insaturés, comme l'acrylamide, le
15 méthacrylamide, ou
- les monomères éthyléniques comprenant un groupe uréido tels que l'éthylène urée ethyl méthacrylamide, ou l'éthylène urée ethyl méthacrylate, ou
- les monomères éthyléniques comportant un groupe acide sulfonique ou un
20 de ses sels alcalins ou d'ammonium, comme par exemple l'acide vinylsulfonique, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide alpha-acrylamido-méthylpropanesulfonique, ou le 2-sulfoéthylène-méthacrylate, ou
- les monomères cationiques choisis parmi les (méth)acrylates d'aminoalkyle, les (méth)acrylamides d'aminoalkyle ; les monomères comprenant au moins
25 une fonction amine secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant un atome d'azote, la vinylamine, l'éthylène imine ; les sels d'ammonium de diallyldialkyl ; ces monomères étant pris seuls ou en mélanges, ainsi que sous forme de sels, les sels étant de préférence choisis
30 de telle sorte que le contre-ion soit un halogénure comme par exemple un chlorure, ou un sulfate, un hydrosulfate, un alkylsulfate (par exemple comprenant 1 à 6 atomes de carbone), un phosphate, un citrate, un formate,

- un acétate, tels que le diméthyl amino éthyl (méth)acrylate, diméthyl amino propyl (méth)acrylate le ditertiobutyl aminoéthyl (méth)acrylate, le diméthyl amino méthyl (méth)acrylamide, le diméthyl amino propyl (méth)acrylamide ; l'éthylène imine, la vinylamine, la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine ; le
- 5 chlorure de triméthylammonium éthyl (méth)acrylate, le méthyl sulfate de triméthylammonium éthyl acrylate, le chlorure de benzyl diméthylammonium éthyl (méth)acrylate, le chlorure de 4-benzoylbenzyl diméthyl ammonium éthyl acrylate, le chlorure de triméthyl ammonium éthyl (méth)acrylamido, le chlorure de triméthyl ammonium de vinylbenzyle ; le chlorure d'ammonium de
- 10 diallyldiméthyl seuls ou en mélanges, ou leurs sels correspondants, ou
- l'alcoolpolyvinylique résultant de l'hydrolyse d'un polyacétate de vinyle par exemple, ou
 - les amides cycliques de la vinylamine, tel que le n-vinylpyrrolidone, ou
 - un monomère hydrophile provenant d'une modification chimique d'un bloc
- 15 hydrophobe par exemple par hydrolyse d'un polyacrylate d'alkyle en polyacide acrylique.

De préférence, les unités monomères hydrophiles (h) sont choisies parmi l'acide acrylique (AA), l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propanesulfonique (AMPS), le sulfonate de styrène (SS), la N-vinylpyrrolidone, des monomères

20 comprenant des groupement uréido, ou leurs mélanges.

De manière encore plus préférentielle on utilise des unités d'acide acrylique (AA) ou des monomères éthyléniques comprenant des groupements uréido.

Parmi les monomères ayant un caractère hydrophobe (H) on peut citer :

- les monomères dérivés styréniques tels que le styrène,
- 25 l'alphaméthylstyrène, le paraméthylstyrène ou le paratertiobutylstyrène, ou
- les esters de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique avec des alcools en C1-C12, de préférence en C1-C8, éventuellement fluorés, tels que, par exemple, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle,

l'acrylate de t-butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle,

- les nitriles vinyliques contenant de 3 à 12 atomes de carbone, et notamment l'acrylonitrile ou le méthacrylonitrile,
- 5 - les esters vinyliques d'acides carboxyliques, comme l'acétate de vinyle, le versatate de vinyle, ou le propionate de vinyle,
- les halogénures de vinyle, par exemple le chlorure de vinyle, et
- les monomères diéniques, par exemple le butadiène ou l'isoprène.

De préférence, les unités monomères hydrophobes (H) du copolymère à blocs mis en œuvre dans la réalisation du dépôt de l'invention sont des esters d'acide acryliques avec des alcools linéaires ou ramifiés en C1-C8, et en particulier en C1-C4, comme, par exemple, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de butyle ou l'acrylate de 2-éthylhexyle, ou bien des dérivés styréniques tels que le styrène.

15 Les autres blocs du copolymère à blocs mis en œuvre dans la réalisation du dépôt de l'invention peuvent être des homopolymères d'un monomère choisi parmi la liste de monomères (h) ou (H).

Les autres blocs du copolymère à blocs mis en œuvre dans la réalisation du dépôt de l'invention peuvent être également des polymères statistiques d'au moins deux monomères choisis parmi la liste de monomères (h) ou (H).

Les copolymères à blocs de l'invention peuvent aussi être des copolymères triblocs.

A titre de copolymères à blocs particulièrement avantageux dans le cadre de l'invention, on peut notamment citer les copolymères diblocs dans lequel le premier bloc est un copolymère statistique à base d'acide acrylique et d'acide vinyl phosphorique contenant au moins 5%, de préférence 10%, et de manière encore plus préférentielle 20% en poids d'acide vinyl phosphorique par rapport au poids total du bloc, et le deuxième bloc est un bloc poly(acrylate de butyle), et en particulier les copolymères diblocs poly(acide acrylique-stat-acide vinylphosphonique)-poly(acrylate de butyle), dits PABu-P(AA-VPA).

Ces copolymères PABu-P(AA-VPA) sont caractérisés par un rapport massique (acide acrylique)/(acrylate de butyle) qui peut être compris entre 10 : 90 et 90 : 10, et de préférence ce rapport est compris entre 10 : 90 et 50 : 50.

5 D'autres copolymères à blocs particulièrement avantageux dans le cadre de l'invention sont par exemple les copolymères à blocs comprenant un bloc de copolymère statistique à base d'acide acrylique et d'acide vinyl phosphonique contenant au moins 5%, de préférence 10%, et de manière encore plus préférentielle 20% en poids d'acide vinyl phosphonique par rapport au poids total du bloc, et un second bloc d'acrylamide. Ces copolymères sont
10 caractérisés par un rapport massique (bloc acide acrylique-stat-acide vinylphosphonique)/(bloc acrylamide) qui peut être compris entre 10 : 90 et 90 : 10, et de préférence ce rapport est compris entre 10 : 90 et 50 : 50.

15 En général les copolymères à blocs amphiphiles utilisés dans l'invention présentent une masse moléculaire en nombre comprise entre 1 000 et 100 000. Le plus souvent, leur masse moléculaire en nombre est comprise entre 2 000 et 60 000.

20 Quelle que soit sa composition chimique exacte, le copolymère à blocs mis en œuvre dans la réalisation du dépôt de l'invention peut avantageusement être préparé selon un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée, réalisée en présence d'un agent de contrôle.

25 Par « polymérisation radicalaire contrôlée », on entend un procédé de polymérisation radicalaire spécifique, également désigné par le terme de « polymérisation vivante », dans lequel on met en œuvre des agent de contrôle tels que les chaînes polymères en formation sont fonctionnalisées par des groupements terminaux susceptibles de pouvoir être réactivés sous forme de radicaux libres grâce à des réactions de terminaison et/ou de transfert réversibles.

30 A titre d'exemple de tels procédés de polymérisation, on peut notamment citer :

- les procédés des demandes WO 98/58974, WO 00/75207 et WO 01/42312 qui mettent en œuvre une polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type xanthates,
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type dithioesters de la demande WO 97/01478
- le procédé de la demande WO 99/03894 qui met en œuvre une polymérisation en présence de précurseurs nitroxydes,
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type dithiocarbamates de la demande WO 99/31144,
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type dithiophosphoroesters de la demande PCT/FR 01/02374.
- le procédé de la demande WO 96/30421 qui utilise une polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP),
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type iniferters selon l'enseignement de Otu et al., Makromol. Chem. Rapid. Commun., 3, 127 (1982),
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par transfert dégénératif d'iode selon l'enseignement de Tatemoto et al., Jap. 50, 127, 991 (1975), Daikin Kogyo Co Ltd Japan et Matyjaszewski et al., Macromolecules, 28, 2093 (1995),
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par les dérivés du tétraphényléthane, divulgué par D. Braun et al. Dans Macromol. Symp. 111,63 (1996), ou encore
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des complexes organocobalt décrit par Wayland et al. Dans J.Am.Chem.Soc. 116,7973 (1994).

De façon générale, on préfère que les copolymères à blocs mis en œuvre selon l'invention soient issus d'un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée mettant en œuvre, à titre d'agent de contrôle, un ou plusieurs composés choisis parmi les dithioesters, les thioethers-thiones, les dithiocarbamates, et les xanthates. De façon particulièrement avantageuse,

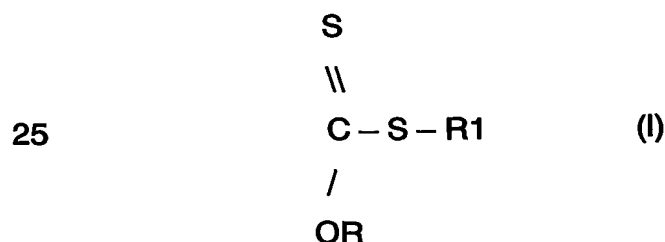
les copolymères à blocs utilisés selon l'invention sont issus d'une polymérisation radicalaire contrôlée réalisée en présence d'agents de contrôle de type xanthates.

5 Selon un mode de mise en œuvre préféré, le copolymère à blocs utilisé peut être obtenu selon un des procédés des demandes WO 98/58974, WO 00/75207 ou WO 01/42312 qui mettent en œuvre une polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type xanthates, ladite polymérisation pouvant être mise en œuvre notamment en masse, en solvant, ou, de préférence en émulsion aqueuse, de façon à obtenir directement le

10 copolymère sous forme d'une solution aqueuse ou hydro-alcoolique, ou aisément applicable à une teneur comprise entre 0,001 et 10% en masse. Une solution du copolymère à une teneur comprise entre 0,001 et 10% en poids obtenue directement par un procédé de polymérisation dans le même solvant organique est également utilisable.

15 Ainsi, on peut mettre en œuvre un procédé comprenant les étapes suivantes :

- on réalise une polymérisation radicalaire contrôlée menant à l'obtention d'un polymère fonctionnalisé utile à titre d'agent de contrôle dans une réaction de polymérisation radicalaire contrôlée, ladite étape étant conduite en mettant en contact :
- 20 - des molécules monomères éthyléniquement insaturées,
- une source de radicaux libres, et
- au moins un agent de contrôle de formule (I) :



dans laquelle :

- 30 - R représente :
- H ou Cl ;

- un groupe alkyle, aryle, alcényle ou alcynyle ;
 - un cycle carboné, saturé ou non, éventuellement aromatique ;
 - un hétérocycle, saturé ou non, éventuellement aromatique ;
 - un groupe alkylthio,
 - 5 - un groupe alkoxy-carbonyle, aryloxy-carbonyle, carboxy, acyloxy, ou carbamoyle ;
 - un groupe cyano, dialkyl- ou diaryl-phosphonato, dialkyl- ou diaryl-phosphinato ;
 - une chaîne polymère,
 - 10 - un groupe $(R_2)O-$, $(R_2)(R'_2)N-$, dans lesquels les radicaux R_2 et R'_2 , identiques ou différents, représentent chacun :
 - un groupe alkyle, acyle, aryle, alcényle ou alcynyle ;
 - un cycle carboné, saturé ou non, éventuellement aromatique ; ou
 - un hétérocycle, saturé ou non, éventuellement aromatique ;
 - 15 et
 - R_1 représente :
 - un groupe alkyle, acyle, aryle, alcényle ou alcynyle,
 - un cycle carboné, saturé ou non, éventuellement aromatique ;
 - un hétérocycle, saturé ou non, éventuellement aromatique ; ou
 - 20 - une chaîne polymère,
- (b) on réalise, suite à l'étape (a), une étape de polymérisation radicalaire contrôlée, ou plusieurs étapes successives de polymérisations radicalaires contrôlées, ladite ou lesdites étape(s) consistant chacune à effectuer une polymérisation radicalaire contrôlée menant à l'obtention d'un copolymère à
- 25 blocs fonctionnalisé utile à titre d'agent de contrôle dans une réaction de polymérisation radicalaire contrôlée, ladite ou lesdites étapes étant conduite(s) en mettant en contact :
- des molécules monomères éthyléniquement insaturées différentes de celles mis en œuvre dans l'étape précédente,
 - 30 - une source de radicaux libres, et
 - le polymère fonctionnalisé issu de l'étape précédente.

Il est entendu que l'une des étapes de polymérisation (a) et (b) définies ci-dessus conduit à la formation du bloc d'ancrage, c'est à dire du bloc

comprenant les fonctions phosphates et/ou phosphonates, et qu'une autre des étapes de polymérisation des étapes (a) et (b) conduit à la formation d'un autre bloc. Il est en particulier à noter que les monomères éthyléniquement insaturés mis en œuvre dans les étapes (a) et (b) sont choisis parmi les monomères adaptés pour obtenir un copolymère à blocs tel que défini précédemment.

De façon générale, les étapes de polymérisation (a) et (b) sont mises en œuvre dans un milieu solvant constitué d'eau et/ou d'un solvant organique tel que le tetrahydrofuranne ou un alcool aliphatique en C1-C8, linéaire, cyclique ou ramifié tel que le méthanol, l'éthanol, ou le cyclohexanol, ou encore un diol tel que l'éthylèneglycol.

Un solvant alcoolique est plus particulièrement recommandé dans le cadre de la mise en œuvre de monomères hydrophiles du type de l'acide acrylique (AA), de l'acrylamide (AM), de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique (AMPS), et du sulfonate de styrène (SS) et/ou dans le cadre de la mise en œuvre de monomères hydrophobes tels que l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, ou l'acrylate de t-butyle.

De façon générale, les revêtements obtenus par l'application de la composition aqueuse filmogène de l'invention sur une surface métallique sont tels qu'ils présentent une cohésion forte entre la surface et le revêtement réalisé.

En règle générale, l'affinité du revêtement pour la surface métallique est telle que la force pelage à 90° de ce dépôt à une vitesse de pelage de 20mm/mn, mesurable par exemple à l'aide d'un dynamomètre de type Adamel-Lhomagry DY-30, est généralement supérieure ou égal à 0,5 N/mm, avantageusement supérieure à 1 N/mm, voire à 2 N/mm. Dans certains cas la force de pelage peut même être supérieure à 3 N/mm.

Cette forte affinité du revêtement pour le support se traduit naturellement par une très bonne stabilité du revêtement sur la surface.

En outre, l'adhésion du revêtement sur la surface n'est pas remise en cause en présence d'eau.

5 Ainsi, même lorsque le matériau est maintenu pendant une durée de 72 heures dans des conditions d'humidité relatives de 100%, la force pelage à 90° du dépôt reste généralement supérieure à 0,5 N/mm, et il n'est pas rare qu'elle reste supérieure à 1 N/mm, voire à 2 N/mm à une vitesse de pelage de 20 mm/mn.

10 Dans le cas des surfaces peintes, la stabilité du dépôt peut également être mise en évidence par un test de résistance à l'abrasion humide, selon la norme DYN 53778, consistant à frotter le revêtement obtenu avec une brosse de dureté et de poids normalisés sous un goutte à goutte d'eau additivée de tensioactif qui entretient le mouillage de la surface, et à mesurer le nombre de cycle de brossage nécessaire pour retirer le revêtement sur toute son épaisseur de façon à découvrir le support.

15 Dans le cas des surfaces peintes, la stabilité du dépôt peut également être mise en évidence par un test de quadrillage, selon la norme ISO 2409 de novembre 1994 « Peintures et vernis - essai de quadrillage », consistant à évaluer la résistance d'un revêtement à être séparé de son support métallique lorsqu'on y pratique des incisions jusqu'au support à l'aide d'un cutter sous
20 forme d'un quadrillage et qu'on tente d'arracher un ruban adhésif transparent normalisé sensible à la pression préalablement collé sur le revêtement.

Dans le cas des surfaces peintes, la stabilité du dépôt peut également être mise en évidence par un test d'emboutissage, selon la norme ISO 1520 de juin 1995 « Peintures et vernis – essai d'emboutissage », consistant à évaluer la
25 résistance d'une couche de peinture, vernis ou produit assimilé aux craquelures et/ou au décollement d'une surface métallique, lorsqu'elle est soumise à une déformation graduelle par emboutissage dans des conditions normalisées.

30 Dans le cas des surfaces peintes, la stabilité du dépôt peut également être mise en évidence par un test de chute d'une masse, selon la norme ISO 6272 de juin 1993 « Peintures et vernis – Essai de chute d'une masse », consistant à évaluer la résistance d'un revêtement au craquelage ou au décollement de

son support métallique lorsqu'il est soumis à une déformation provoquée par une masse tombante, lâchée dans des conditions normalisées.

L'objet et les avantages de la présente invention apparaîtront de façon encore plus évidente au vu des différents exemples de mise en œuvre exposés ci-après.

Exemple 1 : Synthèse d'un copolymère dibloc à base d'acrylamide, d'acide acrylique et d'acide vinyl phosphonique, noté PAm-*block*-P(AA-*stat*-VPA)

10 Premier bloc

Dans un ballon en verre de 500 ml, on introduit 50 g d'une solution d'acrylamide à 50% dans l'eau, 75 g d'eau, 4 g d'acétone, 117 mg d'acide 4,4-azo-bis-4-cyanovalérique (ACV) et 174 mg de *O*-ethyl-S-(1-methoxycarbonyl)ethylenyl) xanthate ($\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{CH}_3$)S(C=S)OEt. Le milieu réactionnel est porté à 70°C

15 pendant 5 heures.

Un échantillon est ensuite prélevé et analysé. Une analyse en chromatographie HPLC révèle l'absence d'acrylamide résiduel. Par chromatographie d'exclusion stérique (CES) dans l'eau étalonnée par des étalons linéaires de polyoxyde d'éthylène, la masse molaire moyenne en nombre est mesurée : $M_n=24000$

20 g/mol, $M_w/M_n=1.89$.

Second bloc

Au polymère en solution issu de la première étape sont ajoutés 1,32 g d'acide vinyl phosphonique et 70 mg d'ACV. Le mélange est porté à 70°C et une solution de 7,14 g d'acide acrylique dans 34,7 g d'eau est additionnée pendant 8 heures. Pendant cette introduction, 70 mg d'ACV sont introduits après 4 heures. Ce même ajout est renouvelé après 8 heures. La réaction est maintenue à cette température pendant 5 heures après la fin de l'introduction de la solution de monomère.

30 Un échantillon est prélevé puis analysé. La conversion en acide acrylique est totale (HPLC) . La conversion en acide vinyl phosphonique est de 50% (déterminé par RMN 31P).

Le copolymère à blocs issu de ce procédé a été purifié par dialyse (seuil de coupure de la membrane : 1000 Daltons). Après 3 jours de dialyse, le copolymère est totalement purifié de son monomère résiduel (RMN 31 P). Par CES dans l'eau, on mesure $M_n=33300$ g/mol, $M_w/M_n=1.74$. Le caractère contrôlée de la réaction est conforté par une réponse intense du polymère par CES à détection UV à une longueur d'onde de 290 nm, caractéristique du groupement xanthate en bout de chaîne du copolymère.

Exemple 2 : Synthèse d'un copolymère dibloc à base d'acrylate de butyle, d'acide acrylique et d'acide vinyl phosphonique, noté PABu-*block*-P(AA-*stat*-VPA) .

Premier bloc

Dans un ballon en verre de 250 ml, on introduit 20 g d'acrylate de butyle, 32,6 g d'acétone, 219 mg d'azobisisobutyronitrile (AIBN) et 1,39 g de *O*-ethyl-S-(1-methoxycarbonyl)ethylenyl) xanthate ($\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{CH}_3$)S(C=S)OEt. Le milieu réactionnel est porté à 70°C pendant 5 heures. 109 mg d'AIBN sont rajoutés 2 heures après le début de la réaction.

Un échantillon est ensuite prélevé et analysé. Par CES étalonnée par des étalons linéaires de polystyrène, la masse molaire moyenne en nombre est mesurée : $M_n=2800$ g/mol, $M_w/M_n=1.91$.

Second bloc

Au polymère en solution issu de la première étape sont ajoutés 10,58 g d'acide vinyl phosphonique et 219 mg d' AIBN. Le mélange est porté à 70°C et une solution de 57,14 g d'acide acrylique dans 100,9 g d'eau est additionnée pendant 8 heures. Pendant cette introduction, une solution de 328 mg d' AIBN dans 2 g d'acétone est ajoutée après 4 heures. Ce même ajout est renouvelé après 8 heures. La réaction est maintenue à cette température pendant 5 heures après la fin de l'introduction de la solution de monomère.

Un échantillon est prélevé puis analysé. La conversion en acide acrylique est totale (HPLC) . La conversion en acide vinyl phosphonique est de 73% (déterminé par RMN 31P).

Le copolymère à blocs issu de ce procédé a été purifié par dialyse (seuil de coupure de la membrane : 1000 Daltons). Après 7 jours de dialyse, le copolymère est totalement purifié de son monomère résiduel (RMN 31 P). Le copolymère à blocs une fois purifié se présente comme une dispersion stable dans l'eau.

Exemple 3 : Synthèse d'un copolymère dibloc à base d'acrylate de butyle, d'acide acrylique et d'acide vinyl phosphonique, noté PABu-*block*-P(AA-*stat*-VPA)

Premier bloc

Dans un ballon en verre de 250 ml, on introduit 20 g d'acrylate de butyle, 32,6 g d'acétone, 219 mg d'azobisisobutyronitrile (AIBN) et 1,39 g de *O*-ethyl-*S*-(1-methoxycarbonyl)ethylenyl) xanthate ($\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{CH}_3\text{S}(\text{C}=\text{S})\text{OEt}$). Le milieu réactionnel est porté à 70°C pendant 5 heures. 109 mg d'AIBN sont rajoutés 2 heures après le début de la réaction.

Un échantillon est ensuite prélevé et analysé. Par CES étalonnée par des étalons linéaires de polystyrène, la masse molaire moyenne en nombre est mesurée : $M_n=2800$ g/mol, $M_w/M_n=1.91$.

Second bloc

Au polymère en solution issu de la première étape sont ajoutés 3,18 g d'acide vinyl phosphonique et 219 mg d' AIBN. Le mélange est porté à 70°C et une solution de 17,14 g d'acide acrylique dans 29,79 g d'eau est additionnée pendant 3 heures. Pendant cette introduction, une solution de 328 mg d' AIBN dans 2 g d'acétone est ajoutée après 3 heures. Ce même ajout est renouvelé après 5 heures. La réaction est maintenue à cette température pendant 5 heures après la fin de l'introduction de la solution de monomère.

Un échantillon est prélevé puis analysé. La conversion en acide acrylique est totale (HPLC) . La conversion en acide vinyl phosphonique est de 52% (déterminé par RMN 31P).

Le copolymère à blocs issu de ce procédé a été purifié par dialyse (seuil de coupure de la membrane : 1000 Daltons). Après 7 jours de dialyse, le

copolymère est totalement purifié de son monomère résiduel (RMN 31 P). Le copolymère à blocs une fois purifié se présente comme une dispersion stable dans l'eau.

5 **Exemple 4 : Synthèse d'un copolymère dibloc à base d'acrylate de butyle, d'acrylamide et d'acide vinyl phosphonique, noté PABu-block-P(Am-stat-VPA) .**

Premier bloc

10

Dans un ballon en verre de 100 ml, on introduit 7 g d'acrylate de butyle, 30.4 g de THF, 76,5 mg d'azobiisobutyronitrile (AIBN) et 486 mg de O-ethyl-S-(1-methoxycarbonyl)ethyl xanthate ($\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{CH}_3\text{S}(\text{C}=\text{S})\text{OEt}$). Le milieu réactionnel est porté à 70°C pendant 5 heures. 38,2 mg d'AIBN sont rajoutés 2

15 heures après le début de la réaction.

Un échantillon est ensuite prélevé et analysé. Par CES étalonnée par des étalons linéaires de polystyrène, la masse molaire moyenne en nombre est mesurée : $M_n=2900$ g/mol, $M_w/M_n=1.88$.

20 *Second bloc*

Au polymère en solution issu de la première étape sont ajoutés 4,49 g d'acide vinyl phosphonique, 76.5 mg d' AIBN et 91 g d'eau. Le mélange est porté à 70°C et 47,9 g d'une solution aqueuse d'acrylamide à 50% en poids sont additionnés pendant 8 heures. Pendant cette introduction, 115 mg d' AIBN sont ajoutés après 4 heures. Ce même ajout est renouvelé après 8 heures. La réaction est maintenue à cette température pendant 2 heures après la fin de l'introduction de la solution de monomère.

Un échantillon est prélevé puis analysé. La conversion en acrylamide est totale (HPLC) . La conversion en acide vinyl phosphonique est de 56% (déterminé par RMN 31P).

Le copolymère à blocs issu de ce procédé a été purifié par dialyse (seuil de coupure de la membrane : 1000 Daltons). Après 7 jours de dialyse, le copolymère est totalement purifié de son monomère résiduel (RMN 31 P). Le copolymère à blocs une fois purifié se présente comme une dispersion stable dans l'eau.

Exemple 5 : Synthèse d'un copolymère dibloc à base d'acrylate de butyle, d'acide acrylique et d'acide vinyl phosphonique, noté PABu-*block*-P(AA-*stat*-VPA) .

5 *Premier bloc*

Dans un ballon en verre de 1 litre, on introduit 70 g d'acrylate de butyle, 114 g d'éthanol, 765 mg d'azobisisobutyronitrile (AIBN) et 4,86 g de *O*-ethyl-S-(1-methoxycarbonyl)ethyl xanthate $(\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{CH}_3)\text{S}(\text{C}=\text{S})\text{OEt}$. Le milieu réactionnel est porté à 70°C pendant 5 heures. 382 mg d'AIBN sont rajoutés 2 heures après le début de la réaction.

Un échantillon est ensuite prélevé et analysé. Par CES étalonnée par des étalons linéaires de polystyrène, la masse molaire moyenne en nombre est mesurée : $M_n=2750$ g/mol, $M_w/M_n=1.73$.

15

Second bloc

Au polymère en solution issu de la première étape sont ajoutés 87,5 g d'acide vinyl phosphonique, 1,15 g d' AIBN et 342 g d'éthanol. Le mélange est porté à 70°C et une solution de 186,7 g d'acide acrylique dans 200 g d'éthanol est additionnée pendant 7 heures. Pendant cette introduction, 1,15 g d' AIBN sont ajoutés après 3 heures. Ce même ajout est renouvelé après 6 heures. La réaction est maintenue à cette température pendant 2 heures après la fin de l'introduction de la solution de monomère.

25 Un échantillon est prélevé puis analysé. La conversion en acide acrylique est totale (HPLC) . La conversion en acide vinyl phosphonique est de 52% (déterminé par RMN 31P). Une analyse RMN 13C a permis de démontrer que 28.5 % des motifs acide acrylique ont été esterifiés en motifs acrylate d'éthyle.

30 Le copolymère à blocs issu de ce procédé a été purifié par dialyse (seuil de coupure de la membrane : 1000 Daltons). Après 7 jours de dialyse, le copolymère est totalement purifié de son monomère résiduel (RMN 31 P). Le copolymère à blocs une fois purifié se présente comme une dispersion stable dans l'eau.

35

Exemple 6 : Synthèse d'un copolymère polyol acrylique phosphaté dibloc

Synthèse du 1^{er} bloc

Dans un ballon en verre, on prépare une solution A contenant 1433 g d'acétate de butyle, 680 g d'acrylate de butyle, 238 g d'acrylate de 2-hydroxyéthyle, 238 g de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, 374 g de styrène et 170 g de méthacrylate de méthyle.

- 5 Dans un réacteur en verre de 6L muni d'une double enveloppe et d'une ancre d'agitation, sont introduits 10 % en poids de la solution A et 23.6 g de *O*-ethyl-S-(1-methoxycarbonyl)ethyl xanthate ($\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{CH}_3$)S(C=S)OEt. Le réacteur est dégazé à l'argon pendant 15 minutes, puis la température est augmentée jusqu'à 115°C. Lorsque cette température est atteinte, 6.92 g de 1,1'-azobis(cyclohexane-1-carbonitrile) (amorceur) sont introduits, puis l'introduction des 90% restant de la solution A est démarrée, et se poursuit pendant 6 heures à vitesse constante. En même temps, l'introduction d'une solution de 20.77 g de 1,1'-azobis(cyclohexane-1-carbonitrile) dans 200 g d'acétate de butyle est initiée et se poursuit pendant 11 heures. En fin d'introduction de la solution d'amorceur, la température est maintenue à 115°C pendant une heure supplémentaire.

- 20 Un échantillon est prélevé et analyse par chromatographie d'exclusion stérique (C.E.S). La masse molaire moyenne en nombre (M_n) est mesurée par élution du polymère dans le THF, avec un étalonnage par du polystyrène. $M_n = 6700$ g/mole.

- 25 Une analyse par chromatographie gazeuse montre que les monomères résiduels sont inférieurs à 2% en poids comparativement aux monomères initialement mis en jeu lors de la polymérisation.

Synthèse du copolymère dibloc

- 30 Dans un ballon en verre, on prépare une solution B contenant 393 g d'acétate de butyle, 181 g d'acrylate de butyle, 63.4 g d'acrylate de 2-hydroxyéthyle, 18.1 g de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, 99.7 g de styrène, 45.3 g de méthacrylate de méthyle et 45.3 g de le 2-(méthacryloyloxy) ethyl phosphate $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}$.

- 35 A la solution de polymère issue de l'étape 1, à 115°C, sont rajoutés 6.92 g de 1,1'-azobis(cyclohexane-1-carbonitrile). La solution B est alors introduite pendant 3 heures à vitesse constante. En même temps, l'introduction d'une solution de 20.77 g de 1,1'-azobis(cyclohexane-1-carbonitrile) dans 200 g d'acétate de

butyle est initiée et se poursuit pendant 5 heures. En fin d'introduction de la solution d'amorceur, la température est maintenue à 115°C pendant une heure supplémentaire.

- 5 Un échantillon est prélevé et analyse par chromatographie d'exclusion stérique (C.E.S). La masse molaire moyenne en nombre (Mn) est mesurée par élution du polymère dans le THF, avec un étalonnage par du polystyrène. Mn= 10500 g/mole.
- 10 Une analyse par chromatographie gazeuse montre que les monomères résiduels sont inférieurs à 2% en poids comparativement aux monomères initialement mis en jeu lors de la polymérisation.

Exemple 7 : Exemple de test de protection contre la corrosion des polymères à blocs des exemples 4 et 5

Une formulation de peinture classique sans additif (blanc) est comparée à une composition additivée de l'invention.

20 1) Préparation du blanc

a) Préparation de 200g de solution de Rhodafac RS410 :

- peser 111,6g d'eau
- ajouter 28,4g d'ammoniaque à 20 % et mélanger
- 25 - ajouter 60g de Rhodafac RS910 commercialisé par la société Rhodia
- agiter 15 minutes

b) Préparation de la peinture

30 Agiter à basse température

- peser 37,62g d'eau du robinet
- ajouter 0,31g d'ammoniaque à 20 %
- ajouter 0,38g de dispex GA40 (41% d'extrait sec, soit 0,16g sec) commercialisé par la société Allied Colloid
- 35 - ajouter 0,23g de Rhodoline DF 681F (50% d'extrait sec soit 0,12g sec) commercialisé par la société Rhodia

- ajouter 24,35g de TiO_2 RCL595 commercialisé par la société Millenium (baisser l'agitation pour cette étape afin d'éviter la formation de mousse) laisser agiter pendant 20 minutes. Cette étape permet d'obtenir une bonne dispersion du TiO_2
- 5 - ajouter 3,83g d'Acétate de Butyl Carbitol ou ABC
- ajouter 46,43g de latex Rhodopas DS910 (50% d'extrait sec soit 23,22g sec) commercialisé par la société Rhodia (augmenter l'agitation : dispermat réglé à 0,8)
- ajouter 1,59g de Texanol (il est préférable d'ajouter le Texanol après le latex afin d'éviter la formation de « grains »)
- 10 - ajouter 0,64g de Rhodafac RS410 préparé au paragraphe a) (30% d'extrait sec soit 0,19g sec)
- ajouter 4,62g de Rhodoline RH-5320 (25% d'extrait sec soit 1,16g sec) épaississant commercialisé par la société Rhodia (augmenter la vitesse d'agitation : dispermat réglé à 2).
- 15

2) Préparation des peintures additivées

20 La peinture additivée est préparée de la même façon que le blanc, à la seule différence qu'à la fin de la préparation décrite au point b) on ajoute l'additif polymère de l'exemple 4 ou de l'exemple 5 sous la forme d'une solution à une concentration de 2% en sec/sec par rapport au taux de latex Rhodopas DS910 dans la peinture.

25 Les peintures additivées sont ensuite homogénéisées à l'aide d'un agitateur « à vibration ».

Les peintures additivées sont ensuite filtrées sur toile de 50 μm de manière à enlever tous les « grains » et bulles qui pourraient accélérer la corrosion sur plaque et fausser les résultats.

3) Préparation des plaques de peinture

30 La peinture est déposée au tire-film de 300 μm sur des plaques d'acier normalisées R-46 fournies par Q-Panel.

4) Evaluation des phosphonates par brouillard salin

35

Les plaques d'acier peintes sont vieillies 20 heures en brouillard salin puis une évaluation visuelle permet de classer ces peintures.

La figure 1 représente la plaque d'acier peinte avec la peinture de référence sans additif (blanc).

5 La figure 2 représente la plaque d'acier peinte avec la peinture comprenant l'additif de l'exemple 4.

La figure 3 représente la plaque d'acier peinte avec la peinture comprenant l'additif de l'exemple 5.

10

Les peintures additivées avec des composés des exemples 4 et 5 de l'invention protègent la plaque d'acier de la corrosion.

15 **Exemple 8 : Application d'un copolymère polyol acrylique phosphaté dibloc en tant qu'additif dans une formulation de vernis polyuréthane bicomposant**

20 Le polyol acrylique de l'exemple 7 est additionné à hauteur de 10% en sec/sec à une résine G-Cure192BL80. La formulation est ajustée à un taux de solide de 60%. Du dibutyl dilaurate d'étain est additionné à hauteur de 0.008% par rapport au taux de solide de la formulation. Le Tolonate HDT (réticulant isocyanate, Rhodia) est ajouté de telle sorte que le rapport NCO/OH soit égal à 1.05. Un film est ensuite préparé, de telle sorte que l'épaisseur du film sec soit d'environ 1
25 mm. Le substrat sur lequel le film est déposé est l'aluminium.

Les propriétés d'adhésion de ce vernis sur l'aluminium ont été comparées à celles obtenues en l'absence de l'additif polymère phosphaté.

30 Pour les deux formules, une réticulation efficace a été mise en évidence après 24 h et 7 jours, par spectroscopie IR, par des mesures de dureté Persoz, et par des mesures de résistance au solvant méthyléthyl cétone.

35 Une évaluation de l'adhésion a été entreprise par des tests de quadrillage, sur une échelle de notation de 0 à 5. La note 0 correspond à une très mauvaise adhésion, 5 correspond à une excellente adhésion.

Les résultats obtenus sont les suivants.

En absence d'additif polymère dibloc phosphaté. Note=1.

En présence de 10% d'additif polymère dibloc phosphaté. Note=5.

- 5 L'additif polymère dibloc phosphaté apporte ainsi un accroissement significatif de l'adhésion du vernis polyuréthane sur l'aluminium.

REVENDECATIONS

- 5 1. Utilisation d'un copolymère à blocs dont au moins un bloc comprend des fonctions phosphates et/ou des fonctions phosphonates, ledit copolymère étant éventuellement mis en solution dans un solvant tel qu'un solvant organique, de l'eau ou un mélange eau-alcool, à titre d'additif au sein d'une composition filmogène, pour assurer ou promouvoir l'adhésion de ladite
10 composition sur une surface métallique.
2. Utilisation d'un copolymère à blocs dont au moins un bloc comprend des fonctions phosphates et/ou des fonctions phosphonates, ledit copolymère étant éventuellement mis en solution dans un solvant tel qu'un solvant
15 organique, de l'eau ou un mélange eau-alcool, à titre d'additif au sein d'une composition filmogène, pour protéger ladite surface métallique contre la corrosion.
3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la surface
20 métallique est une surface à base d'un élément de la classification périodique des éléments choisis dans le groupe des alcalins ou alcalino-terreux, des métaux de transition, de l'Aluminium, du Gallium, de l'Indium, du Talium, du Silicium, du Germanium, de l'Etain, du Plomb, de l'Arsenic, de l'Antimoine, du Bismuth, du Tellure, du Polonium ou de l'Astate, ainsi que leurs oxydes ou
25 leurs alliages.
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la surface métallique est une surface à base d'aluminium, de duralumin, de zinc, d'étain, de cuivre, des alliages du cuivre tels que le bronze
30 ou le laiton, de fer, d'acier éventuellement inoxydable ou galvanisé, d'argent, ou de vermeil.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le bloc comprenant des fonctions phosphates et/ou phosphonates est un homopolymère à base de monomère comprenant des fonctions phosphates ou phosphonates.

5

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le bloc comprenant des fonctions phosphates et/ou phosphonates est un polymère statistique à base d'au moins un monomère comprenant l'une ou l'autre de ces fonctions phosphates ou phosphonates ou leurs mélanges dans une quantité desdits monomères comprise entre 0,1 et 100% en poids desdits monomères par rapport au poids total du bloc.

10

7. Utilisation selon la revendication 6, caractérisée en ce que la quantité desdits monomères est comprise entre 0,5% et 50% en poids desdits monomères par rapport au poids total du bloc.

15

8. Utilisation selon l'un quelconque des revendications 6 ou 7, caractérisée en ce que la quantité desdits monomères est comprise entre 2% et 20% en poids desdits monomères par rapport au poids total du bloc.

20

9. Utilisation selon l'un quelconque des revendications 5 à 8, caractérisée en ce que la proportion en masse du bloc d'ancrage par rapport au poids total du copolymère à bloc de la présente invention varie entre 90 : 10 et 10 : 90.

25

10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 5 à 9, caractérisée en ce que le monomère comprenant des fonctions phosphates ou phosphonates est choisi parmi :

- les dérivés N-méthacrylamidométhylphosphonic acid esters, en particulier l'ester n-propylique (RN 31857-11-1), l'ester méthylique (RN 31857-12-2), l'ester éthylique (RN 31857-13-3), l'ester n-butylique (RN 31857-14-4), l'ester isopropylique (RN 51239-00-0), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique, tel le N-méthacrylamidométhylphosphonic diacid (RN 109421-20-7),

30

- les dérivés N-methacrylamidoethylphosphonic acid esters, tel le N-methacrylamidoethyl phosphonic acid dimethyl ester (RN 266356-40-5), le N-methacrylamidoethyl phosphonic acid di(2-butyl-3,3-dimethyl) ester (RN 266356-45-0), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique, 5 tel le N-methacrylamidoethylphosphonic diacid (RN 80730-17-2),
- les dérivés N-acrylamidomethylphosphonic acid esters tels le N-acrylamidomethyl phosphonic acid dimethyl ester (RN 24610-95-5), le N-acrylamidomethyl phosphonic acid diethyl ester (RN 24610-96-6), le bis(2-chloropropyl) N-acrylamidomethyl phosphonate (RN 50283-36-8), ainsi que 10 leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique tel le N-acrylamidomethyl phosphonic acid (RN 151752-38-4),
- les dérivés vinylbenzylphosphonate dialkyl ester, en particulier les dérivés di(n-propyl) (RN 60181-26-2), di(isopropyl) (RN 159358-34-6), diethyl (RN 726-61-4), dimethyl (RN 266356-24-5), di(2-butyl-3,3-dimethyl) (RN 15 266356-29-0) et di (t-butyl) ester (RN 159358-33-5), ainsi que leurs variantes monoacide et diacide phosphonique, tel le vinylbenzylphosphonic diacid (RN 53459-43-1),
- le diéthyl 2-(4-vinylphenyl)ethanephosphonate (RN 61737-88-0),
- les dérivés dialkylphosphonoalkyl acrylates et méthacrylates, tel le 2- 20 (acryloyloxy)ethylphosphonic acid dimethyl ester (RN 54731-78-1) et le 2-(methacryloyloxy)ethylphosphonic acid dimethyl ester (RN 22432-83-3), le 2-(methacryloyloxy)methylphosphonic acid diethyl ester (RN 60161-88-8), le 2-(methacryloyloxy)methylphosphonic acid dimethyl ester (RN 63411-25-6), le 2-(methacryloyloxy)propylphosphonic acid dimethyl ester (RN 25 252210-28-9), le 2-(acryloyloxy)methylphosphonic acid diisopropyl ester (RN 51238-98-3), le 2-(acryloyloxy) ethylphosphonic acid diethyl ester (RN 20903-86-0), ainsi que leurs variantes monoacide et diacide phosphonique, tel le 2-(methacryloyloxy)ethylphosphonic acid (RN 80730-17-2), le 2-(methacryloyloxy)methylphosphonic acid (RN 87243-97-8), le 2- 30 (methacryloyloxy)propylphosphonic acid (RN 252210-30-3), le 2-(acryloyloxy)propylphosphonic acid (RN 254103-47-4) et le 2-(acryloyloxy)ethylphosphonic acid

- le vinyl phosphonic acid, éventuellement substitué par des groupements cyano, phényle, ester ou acétate, le vinylidene phosphonic acid, sous forme de sel de sodium ou son ester isopropylique, le vinylphosphonate de bis(2-chloroéthyle) ;

5 ainsi que leurs analogues phosphates, et

- les acrylates ou méthacrylates de polyéthylène glycol omega-phosphatés, ou les acrylates ou méthacrylates de polypropylène glycol omega-phosphatés.

10 11. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le copolymère à blocs mis en œuvre est obtenu à l'issu d'un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée, utilisant de préférence, à titre d'agent de contrôle, un ou plusieurs composés choisis parmi les dithioesters, les thioethers-thiones, les dithiocarbamates, et les xanthates, ladite polymérisation étant mise
15 en œuvre notamment en masse, en solvant, ou, en émulsion aqueuse, de façon à obtenir directement le copolymère sous forme d'une solution aqueuse ou hydro-alcoolique.

20 12. Utilisation selon la revendication 11, caractérisée en ce que la concentration de copolymère à blocs dans la composition filmogène est comprise entre 0,001 et 20 % en masse par rapport à la masse totale de l'extrait sec de la composition filmogène.

25 13. Utilisation selon la revendication 12, caractérisée en ce que la concentration de copolymère à blocs dans la composition filmogène est comprise entre 0,005 et 10% en masse par rapport à la masse totale de l'extrait sec de la composition filmogène.

30 14. Utilisation selon la revendication 13, caractérisée en ce que la concentration de copolymère à blocs dans la composition filmogène est comprise entre 0,01 et 5% en masse par rapport à la masse totale de l'extrait sec de la composition filmogène.

15. Composition aqueuse filmogène comprenant un copolymère à bloc tel que défini dans l'une quelconque des revendications 5 à 14.

5 16. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que la composition est une composition d'adhésif, une composition de peinture, ou une composition de mastic éventuellement siliconé.

Figure 1 : Plaque peinte avec la peinture de référence sans additif

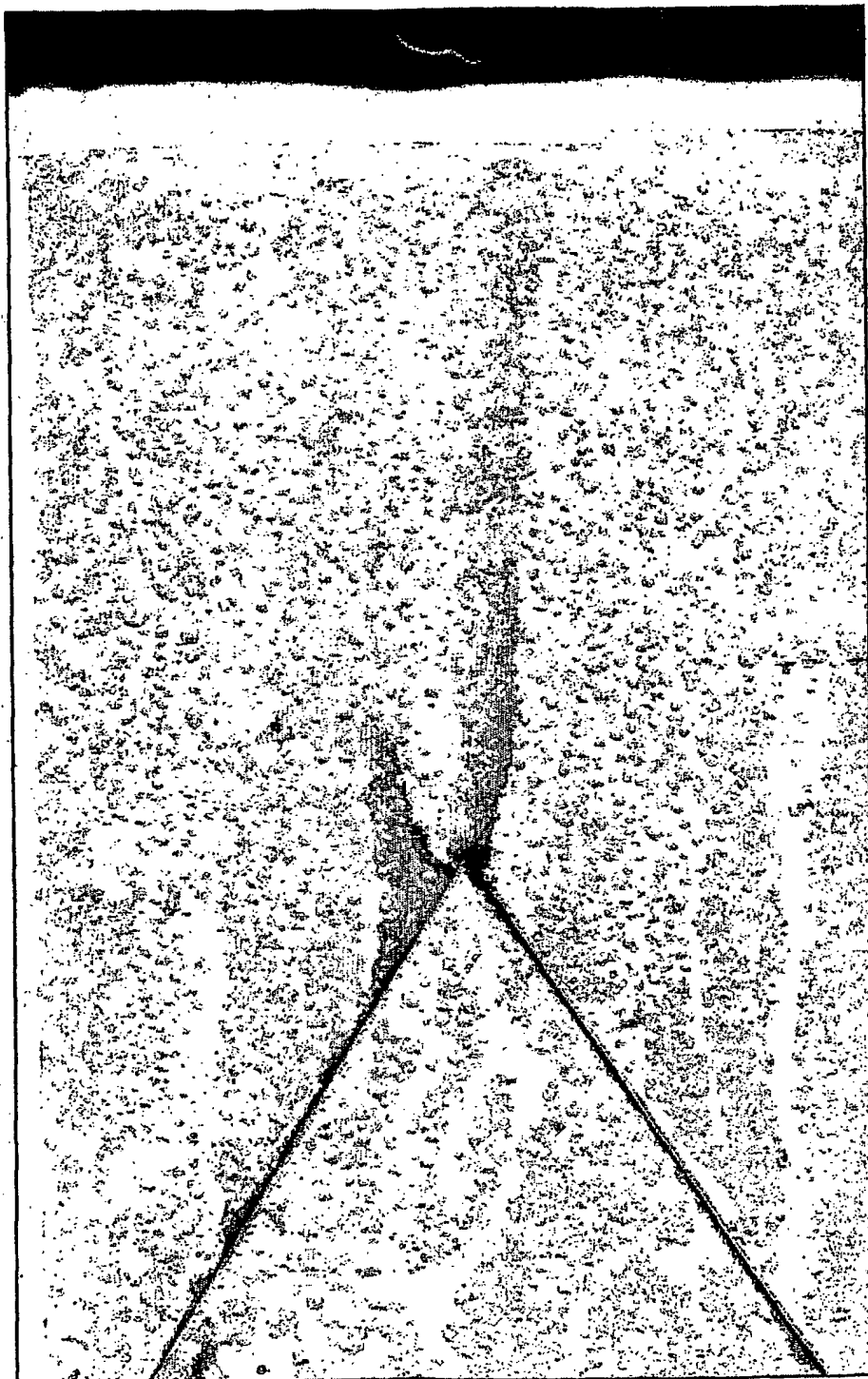


Figure 2 : Plaque peinte avec la peinture comprenant l'additif de l'exemple 4

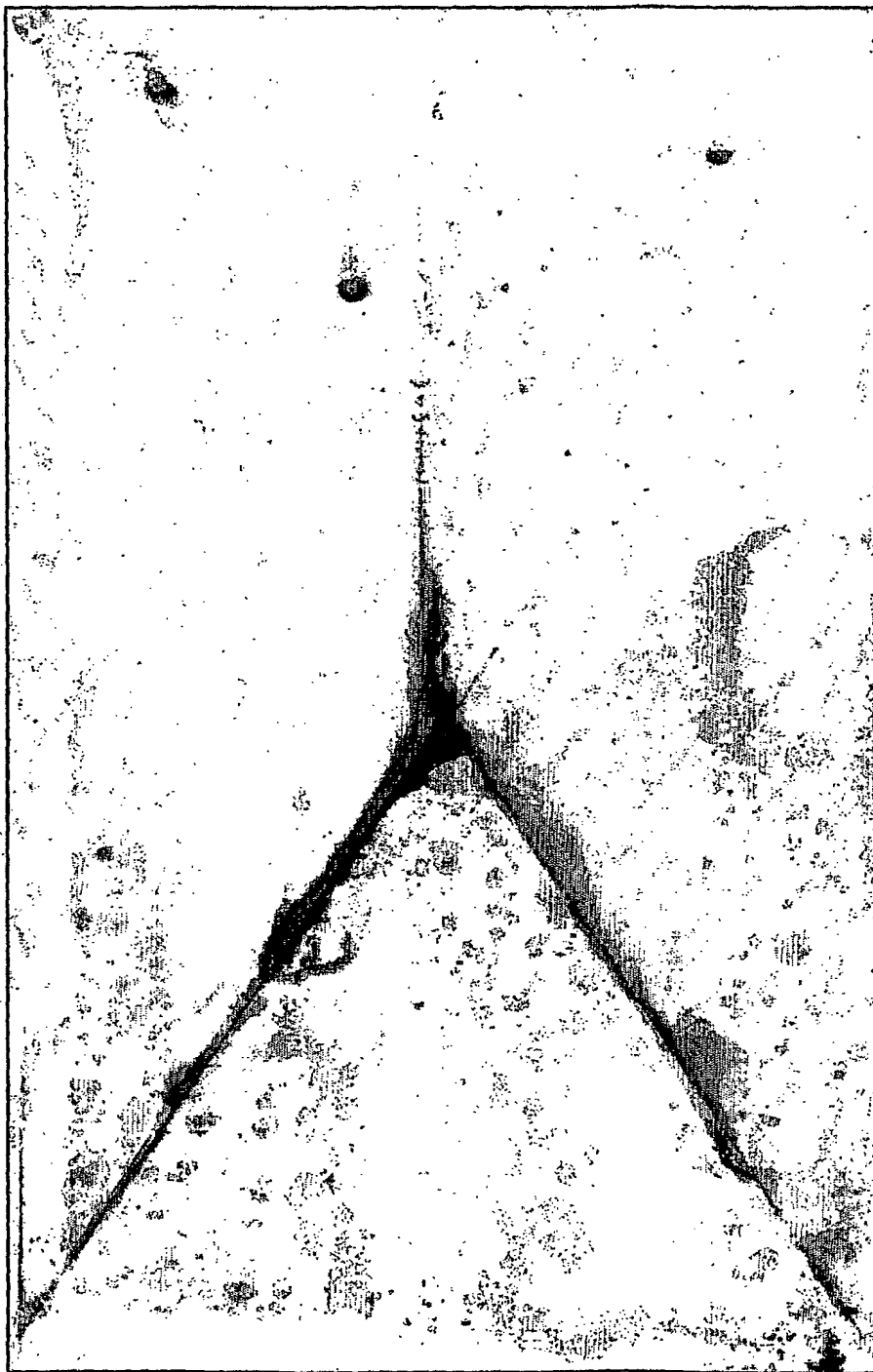


Figure 3 : Plaque peinte avec la peinture comprenant l'additif de l'exemple 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/00803

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D7/12 C09J153/00 C09D153/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C09J C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 174 953 B1 (HUYBRECHTS JOSEF) 16 January 2001 (2001-01-16) column 1, line 66 -column 2, line 3 column 2, line 39-45 column 5, line 30-35	1,3,9, 14,15
A	EP 1 156 089 A (DU PONT) 21 November 2001 (2001-11-21) claims 1-21	1
A	DE 100 29 694 A (BASF AG) 20 December 2001 (2001-12-20)	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 August 2003

Date of mailing of the international search report

25/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Miller, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 05/00803

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6174953	B1	16-01-2001	US 6157864 A	05-12-2000
			AU 2682699 A	06-09-1999
			BR 9908134 A	05-12-2000
			EP 1054915 A1	29-11-2000
			WO 9942505 A1	26-08-1999
EP 1156089	A	21-11-2001	AU 2797701 A	22-11-2001
			BR 0102629 A	02-01-2002
			CA 2339074 A1	18-11-2001
			CN 1324900 A	05-12-2001
			EP 1156089 A1	21-11-2001
			JP 2002020681 A	23-01-2002
DE 10029694	A	20-12-2001	DE 10029694 A1	20-12-2001
			AU 7247001 A	24-12-2001
			WO 0196408 A2	20-12-2001
			EP 1294786 A2	26-03-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 03/00803

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C09D7/12 C09J153/00 C09D153/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C09D C09J C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 6 174 953 B1 (HUYBRECHTS JOSEF) 16 janvier 2001 (2001-01-16) colonne 1, ligne 66 - colonne 2, ligne 3 colonne 2, ligne 39-45 colonne 5, ligne 30-35	1,3,9, 14,15
A	EP 1 156 089 A (DU PONT) 21 novembre 2001 (2001-11-21) revendications 1-21	1
A	DE 100 29 694 A (BASF AG) 20 décembre 2001 (2001-12-20)	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *G* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 août 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/08/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Miller, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 03/00803

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6174953	B1	16-01-2001	US 6157864 A	05-12-2000
			AU 2682699 A	06-09-1999
			BR 9908134 A	05-12-2000
			EP 1054915 A1	29-11-2000
			WO 9942505 A1	26-08-1999
EP 1156089	A	21-11-2001	AU 2797701 A	22-11-2001
			BR 0102629 A	02-01-2002
			CA 2339074 A1	18-11-2001
			CN 1324900 A	05-12-2001
			EP 1156089 A1	21-11-2001
			JP 2002020681 A	23-01-2002
DE 10029694	A	20-12-2001	DE 10029694 A1	20-12-2001
			AU 7247001 A	24-12-2001
			WO 0196408 A2	20-12-2001
			EP 1294786 A2	26-03-2003

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.